

GROWTH OF CRYSTAL OF SILICON CARBIDE

Publication number: JP56096799

Publication date: 1981-08-05

Inventor: BETSUPU TATSUROU

Applicant: TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO

Classification:

- international: C30B11/00; C30B29/36; H01L21/18; C30B11/00;
C30B29/10; H01L21/02; (IPC1-7): C30B11/00;
C30B29/36; H01L21/18

- european:

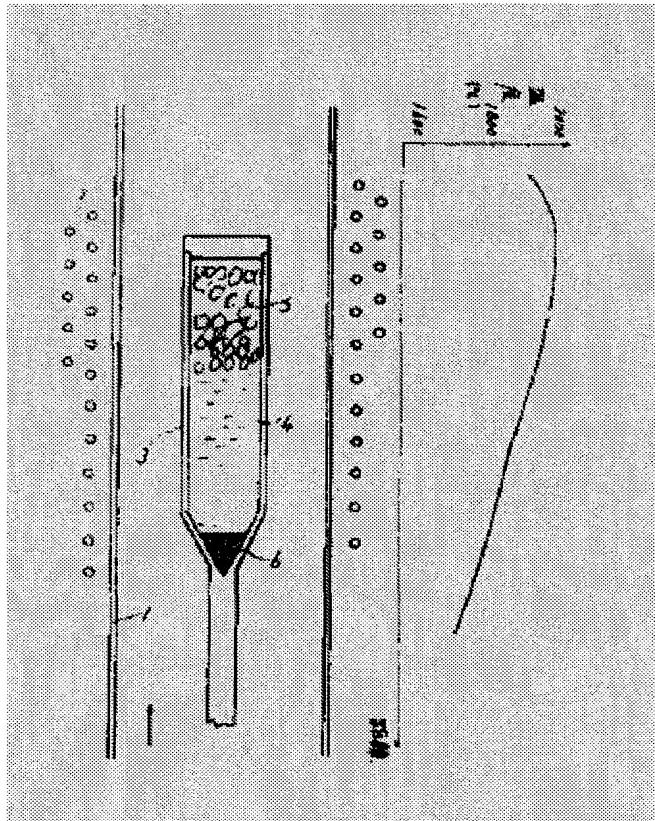
Application number: JP19790173335 19791229

Priority number(s): JP19790173335 19791229

[Report a data error here](#)

Abstract of JP56096799

PURPOSE: To make the temperature gradient of the interface of solid and liquid constant and to grow long a crystal of silicon carbide for preparing diodes, etc., by putting the three elements of a solute source, solvent, and the interface of crystal growth under the influence of temperature gradient, using a rare earth element as the solvent. CONSTITUTION: The crucible 3 with its big height is charged with Sc, etc. of the group IIIa as the solvent 4, on which the powder material 5 of silicon carbide is floated. The high-frequency coil 2 is arranged on the outside of the reaction tube 1, and the solvent 4 is provided with temperature ingredient in vertical directions. An inert gas is made to flow in the reaction tube from downward to upward, and the temperature of the crucible 3 is raised with the temperature gradient in vertical directions. When the crucible 3 is maintained in this temperature state, the uniform crystal separates out in the low-temperature region of the bottom part of the crucible 3. In the operation, an oversize crystal of silicon carbide with its big length in the growing directions grows by changing the relation of relative position between the crucible 3 and the coil 2 corresponding to the rise of the interface of the crystal growth, or by other method.



⑯ 日本国特許庁 (JP)
⑰ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭56—96799

⑮ Int. Cl.³
C 30 B 29/36
11/00
H 01 L 21/18

識別記号
厅内整理番号
6703—4G
6703—4G
6851—5F

⑯公開 昭和56年(1981)8月5日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑩炭化ケイ素結晶の成長法

⑪特 願 昭54—173335
⑫出 願 昭54(1979)12月29日
⑬發明者 別府達郎

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝浦電気株式会社総合研究所内
⑭出願人 東京芝浦電気株式会社
川崎市幸区堀川町72番地
⑮代理人 弁理士 井上一男

明細書

1. 発明の名称 炭化ケイ素結晶の成長法

2. 特許請求の範囲

縦型炉内に配置され温度勾配を付される縦長の坩埚内にⅢa族金属を溶媒として収容し、この溶媒中に下部低温領域から炭化ケイ素結晶を成長させる間炭化ケイ素固相が溶媒上方に存在するように炭化ケイ素を溶解させ、結晶成長に対応して移動する固液界面の温度勾配を一定にして行うことを特徴とする炭化ケイ素結晶の成長法

3. 発明の詳細な説明

この発明は例えば炭化ケイ素ダイオード製造に際して用いられる炭化ケイ素結晶の成長法に関するものである。

青色発光ダイオードとして注目されている半導体材料には、Ⅱ-VI族化合物半導体の硫化亜鉛ZnS、セレン化亜鉛ZnSeが、又Ⅲ-V族化合物半導体では窒化ガリウムGaNがある。しかしこれ等は、同一坩埚でのp,n導電型制御を困難にしている点で実用化が妨げられている。これ等に対しⅣ-Ⅳ族炭化

ケイ素SiCはp,n導電型制御を可能にする唯一の青色発光ダイオード材料として知られ、実用化を妨げている理由は結晶成長困難な点にあることが他材料と相違する。

いまこの炭化ケイ素について結晶成長方法を整理してみると三様に分けられる。その一法は、炭化ケイ素粉末材料からの昇華再結晶による単結晶成長法で、レーリー法と呼ばれている方法である。この方法では析出結晶気相界面条件が時間的に定状でないこと、基板結晶上への析出でないこと等から、フレーク状の結晶片のみが得られ、大きさもさしわたりで1~2mmにすぎず、その上形状が定まらないために半導体工業用材料には不向きである。その二法は気相成長法であつて、セノシランSiH₄、プロパンC₃H₈等の材料ガスを高加熱に直かれた基板結晶上に導入し、気相から炭化ケイ素結晶を析出させる。この法で用いる基板は、レーリー法で作られた炭化ケイ素又は炭化ケイ素スピタ膜体を取付けたケイ素基板等である。それ故基板結晶を別に準備しなければならない点が欠点

である。そしてレーリー法によつたものにはレーリー法の難点がそのままに踏襲され、炭化ケイ素スピッタ膜体使用のもの場合には、膜体とケイ素基板との間にある格子定数不一致が製品気相成長結晶特性を低品位にする。尚炭化ケイ素は結晶多型で知られている。なかでも対称性3Cの立方晶系炭化ケイ素は α 型で、禁制帯幅が2.3eVで狭いため青色発光素子材料としては好ましくない。これに対し β 型として分類されている6H、4H型は、それぞれ3.0eV、3.27eVを示し、青色発光ダイオード用材料に向く。しかし、例えば6H型炭化ケイ素を基板結晶として用いたとしても、この基板に成長する気相成長層は α 型が多く、6H型晶を得難くする欠点をそなえる。又更に固相気相界面の温度条件を定常にするための制御精度が、長期にわたって持続出来ないことから、成長晶は薄膜状にしか得られない。その三法は溶媒を用いる液相成長法である。例えば、グラファイト坩埚内のケイ素触液から針状結晶を成長させた例、炭素を含んだケイ素触液に炭化ケイ素単結晶を接触させ

(3)

じての溶質輸送による析出法であるために大型結晶は得られない。そしてこれ等の方法にあつても火燈で且つ均一な基板結晶を欠く点は、前述のその二法の気相成長法に於ける時と変わらない欠点であり、又成長晶が薄膜状にしか得られない点も同様の欠点である。

この発明は例えば炭化ケイ素青色発光ダイオードを工業的製品にさせる為の基板結晶を得させる炭化ケイ素結晶の成長法を提供するものである。即ちこの発明は純型炉内に配置され温度勾配を付される被長の坩埚内にⅢ族金属を溶媒として収容し、この溶媒中に下部低温領域から炭化ケイ素結晶を成長させる間炭化ケイ素固相が溶媒上方に存在するように炭化ケイ素を溶解させ、結晶成長に対応して移動する固液界面の温度勾配を一定にして行うことを特徴とする炭化ケイ素結晶の成長法にある。

このようなこの発明は、まず希土類金属元素に対する炭化ケイ素の大きい溶解度を利用してなされた。例えばⅢ族のスカンジウムSc、イットリウム

でエピタキシャル成長を行わせた例が知られている。これ等の例に於いては、ケイ素中への炭素の溶解度が低いため、成長系をより高温化しなければならない欠点がある。又例えばクロムCr或いは希土類元素のような遷移金属を溶媒とする炭化ケイ素溶液の冷却法によりエピタキシャル成長させるとか、或いは基板結晶上に厚みのある炭化ケイ素の飽和溶液を直き、この溶液に温度勾配を設定するか又は二枚の炭化ケイ素結晶間に薄膜状に溶液を挿み、温度勾配下に置いて溶質移動を行うトラベリングソルベント法(TSM)等がある。冷却法による場合は、溶液を収容した坩埚全体を冷却させるため、又ぬれ固化相、液相界面での溶質析出条件が時間的に変化し、仮りに溶質溶解度の大きい溶媒を用いたとしても成長方向に長い大型單結晶成長を得ることは出来ない。基板結晶上の飽和溶液に係る温度勾配法では、結晶成長の期間に溶質の追加供給がないこと及び固液界面温度制御が精度を欠いていることにより大型結晶が得られない。又TSM法も両枚の基板間の薄膜状溶媒を連

(4)

ムY、プラセオジムPr、ネオジムNd、ジスプロシウムDy等に対して炭化ケイ素は、1800°Cで40~65モル%溶解し、各金属は何れも炭化ケイ素結晶に対しては溶解度を高くしない。

以下実施例について述べる。この例では例えば第1図に示す結晶成長装置を用い、上方に溶質源の炭化ケイ素粉末材料(5)を浮上させた状態で下方にある炭化ケイ素のスカンジウム溶液(4)に温度勾配を付し、坩埚(3)の下部から大型炭化ケイ素結晶(6)を成長させるものである。ここでこの装置は反応管(1)の外側に高周波コイル(2)を、内側にグラファイト製の前記坩埚(3)を配置したもので、反応管内には不活性ガスを矢印で示すように下方から上方に流している。坩埚(3)内にはまず例えばⅢ族の金属のスカンジウムである溶媒金属を、次いで炭化ケイ素粉末材料(5)を仕込み、この坩埚が第2図に示す温度勾配を上下方向に付された状態をとるよう昇温させる。この温度状態に坩埚を保持することにより、坩埚下部低温領域にはほぼ均質な結晶(6)がおよそ1mm/時間の析出速度で析出する。析

(5)

(6)

出晶は直徑 10 mm、長さ 30 mm に達し結晶粒界をとどめているが、結晶系 6H で例えば発光ダイオード用半導体基板に適するものである。この例で温度勾配は固液界面を含む近傍で 25 °C/mm であり、火溶媒深さは成長開始時に約 50 mm としてある。純結晶は不要であるが、坩堝下部に予じめ配置して行つてもよい。コイル及び坩堝は析出晶と液面の界面温度が凡そ 1800 °C を維持するように相対移動する。この間溶液面上に浮上していた炭化ケイ素は徐々に溶液中にとけこみ成長を同一条件で継続させるための溶質となる。又炭化ケイ素粉末は浴媒金属の溶解度以上に仕込み、溶質の供給源にあてる。

上記実施例では浴媒はスカンジウムを用いているけれども、他の希土類金属元素例えばイットリウムを用いても同様に結晶成長がみられる。但し温度勾配は変更する必要がある。

この方法で得られる炭化ケイ素結晶から切り出した結晶基板を用い、例えばケイ素浴媒使用の炭化ケイ素液相成長法によつてこの基板上にエピタ

キシャル成長を行わせ接合を形成出来る。この接合は浴媒の希土類金属元素に左右されることなく、明るい青色発光素子として動作するものが得られる。基板の導電型は炭化ケイ素浴液中にアルミニウム又は窒素等を添加することで又はカ型とすることが出来る。

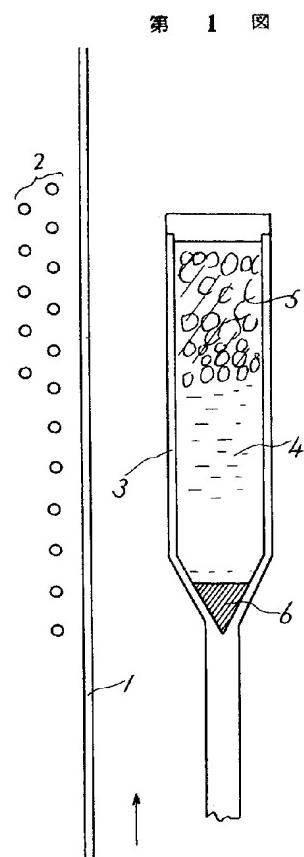
これを要するにこの発明は浴質、浴媒、結晶成長界面の三要素が温度勾配下におかれるほか、結晶成長界面即ち液相固相界面の条件を維持するために特に浴媒を希土類元素とし、この浴媒に溶質を設定し、溶質濃度を浴液上に絶やさないように充分の量をおき、結晶成長界面の上昇に対応させて坩堝とコイルの相対位置関係を移動させ等各要件をととのえることにより成長方向に長いインゴットを得させることを可能にしたものである。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、この発明の実施例方法で使用した結晶成長装置の簡略配図、第 2 図はこの例で坩堝に付された温度勾配曲線図である。

代理人 弁理士 井 上 一 男

(7)



第 1 図

(8)

